

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-41288

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 L 59/00

C 08 K 3/00

5/13

G 03 C 3/00

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

LML

N

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平6-179908

(22)出願日

平成6年(1994)8月1日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(71)出願人 393025921

デュポン株式会社

東京都目黒区下目黒1丁目8番1号

(72)発明者 鈴木 収

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 米山 高史

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 小林 和憲

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 写真感光材料用成形品及びこれに用いる樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリアセタール樹脂から発生するホルムアルデヒドの濃度を低減し、写真感光材料用成形品に用いた際に化学的なカブリを発生させない樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリアセタール樹脂に5, 5-ジメチルヒダントインを添加し、ポリアセタール樹脂から発生するホルムアルデヒドを捕捉してその発生濃度を低減させる。

5, 5-ジメチルヒダントインの添加量は、0. 05～3. 0重量%、好ましくは0. 06～0. 2重量%、特に好ましくは0. 067～1. 0重量%がよい。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂組成物であつて、該組成物からなる成形品より発生するホルムアルデヒド濃度が、密封された容器内で20 ppm以下であり、かつ写真性を損なわないことを特徴とする写真感光材料用成形品に用いる樹脂組成物。

【請求項2】 ヒンダードフェノール系酸化防止剤を0.001～1.0重量%含むことを特徴とする請求項1記載の写真感光材料用成形品に用いる樹脂組成物。

【請求項3】 遮光性物質を0.05～2.5重量%含むことを特徴とする請求項1又は2記載の写真感光材料用成形品に用いる樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか記載の樹脂組成物で成形したことを特徴とする写真感光材料用成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、写真フィルムや印画紙などの写真感光材料を収納するマガジン、あるいはこれらの写真感光材料の周辺で使用されるパネ材やローラ等の写真感光材料用成形品及びこれに用いる成形用樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂であるポリアセタール樹脂は、その優れた機械的物性、耐熱性、耐摩擦耗耗特性、耐疲労性などから、様々な機器の軸受け、歯車、ローラー、カム、クリップ、板バネなどの成形材料として用いられている。ところが、ポリアセタール樹脂の成形品中にはそのモノマーであるホルムアルデヒドが少量溶け込んでいるため、それが除々に空気中に放出されることによって作業環境の悪化や作業効率の低下をもたらし、また最終製品の使用目的によっては種々の弊害を引き起こすことがある。例えば、化学的に活性なホルムアルデヒドの存在により、ポリアセタール樹脂は食品や衛生用品のパッケージその他への使用が懸念される場合もある。

【0003】 また、写真フィルムや印画紙などの写真感光材料に対してもホルムアルデヒドは悪影響を及ぼすことが知られている。これらの写真感光材料にはハロゲン化銀乳剤が使用されているが、ホルムアルデヒドはハロゲン化銀を還元させる作用を及ぼし、結果的に化学カブリを生じさせる。したがって、これらの写真感光材料を収納するマガジンや、その周辺で用いられる各種成形品の樹脂組成物には一般にポリアセタール樹脂を使用することができず、例えばフィルム圧板などのように弾性が要求される部品などについては金属材料が多用されていた。

【0004】 こうした事情を考慮し、アセタール樹脂成形品中のホルムアルデヒドガスの濃度を低減するために、特開平4-345648号公報には添加剤としてヒドラジド化合物を使用することが記載され、また特開平

2

6-107900号公報には添加剤として多価アルコール化合物の脂肪酸エステルを使用することが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、ポリアセタール樹脂中にヒドラジド化合物を添加剤として加えた場合、その副産物であるヒドランジン自体が写真感光材料に対して還元剤として作用するおそれが高く、また多価アルコール化合物の脂肪酸エステルを添加剤に用いたものではホルムアルデヒドの低減効果が不充分で、写真感光材料用成形品の樹脂組成物としては実用上問題があつた。

【0006】 本発明は上記問題点を解決するためになされたもので、機械的物性、耐熱性、耐疲労性などに優れた特性を示すポリアセタール樹脂を写真感光材料用成形品の樹脂組成物として適用できるようにすることを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するにあたり、写真感光材料用成形品に用いる樹脂組成物として、成形品から発生するホルムアルデヒド濃度が密封した容器内で20 ppm以下で、しかも写真性を損なわないように調製したポリアセタール樹脂を用いるようにしてある。このようなポリアセタール樹脂の成形品から発生されるホルムアルデヒドガスの濃度は極めて微少で、ハロゲン化銀乳剤を還元して化学カブリを生じさせることはなく、また写真性に影響を及ぼす他の有害な化学物質も生じることがないようにしてあるから、写真感光材料用成形品に用いる樹脂組成物として好適である。

【0008】 さらに、上記ポリアセタール樹脂に加熱時の酸化による熱変性を防ぐために酸化防止剤を添加するにあたり、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を0.01～1.0重量%の範囲で用いることによって、より効果的にホルムアルデヒドガスの発生を抑制することができる。0.001重量%未満では添加効果が発揮されず、1.0重量%を越えると写真性に悪影響を及ぼすだけでなく物性も低下する。また、遮光性物質を0.05～2.5重量%の範囲で添加することによって、ポリアセタール樹脂の化学的、物理的特長を損なうことなく、写真感光材料の周辺で用いられる成形品に必要とされる遮光機能を向上させることができる。0.05重量%未満では遮光性を確保できず添加目的を達成することができないだけでなく経費増となる。2.5重量%を越えると物理強度が低下し、且つ外観も悪くなる。

【0009】 図1に本発明のポリアセタール樹脂組成物で成形したフィルムパックを概略的に表す。露光開口2を形成した箱型のケース3と、板バネ4を固定した底蓋5とからパック本体が構成され、その中に遮光シート6と、10枚程度のモノシートタイプのインスタントフィ

3

ルムユニット7が収納される。本発明のポリアセタール樹脂は、ケース3、板バネ4、底蓋5、遮光シート6の成形材料として用いることができるが、これらの構成部品のうち適宜のものについてはポリスチレン樹脂等、他の樹脂で成形してもよい。

【0010】ケース3には露光開口2の他に、スリット状の排出口8と搔き出しクローが入り込む切欠9とが形成されている。ケース3の底面に底蓋5を固定すると、板バネ4がパック本体内に収納されたインスタントフィルムユニット7と遮光シート6とを押し上げ、遮光シート6が露光開口2をケース3の内面側から覆う。これにより、パック本体内のインスタントフィルムユニット7が光密に保護される。なお、排出口8は柔軟な遮光性フィルムでカバーされる。

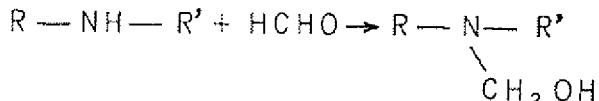
【0011】インスタントフィルムユニット7には現像処理液が封入された現像液ボッド7aが設けられている。フィルムパックをカメラに装填し、遮光シート6を排出した後に撮影が可能となる。撮影を行うと、カメラに設けられている搔き出しクローが切欠9から入り込んでき、露光開口2を通して露光されたインスタントフィルムユニット7を排出口8から搔き出す。以後は、カメラ内蔵された展開ローラーが排出口8から出てきた露光済みのインスタントフィルムユニット7を上下から挿圧しながら回転し、現像液ボッド7aを押し潰しながら排出する。

【0012】板バネ4は、パック本体内に収納されたインスタントフィルムユニット7のうち最上層のものを露光開口2の内面側に圧着させ、これにより次の撮影に用いられるインスタントフィルムユニット7を露光位置に位置決めする作用を行う。したがって、特に板バネ4を樹脂成形品で構成する場合には、充分な弹性をもち、しかも長時間放置されてもその弹性が失われないような特性をもった樹脂で成形する必要がある。

【0013】本発明の樹脂組成物は、上記のような板バネ4の成形材料に用いても、これに必要とされる弹性をもち、しかもクリープ変形もほとんど生じないという特長を備えている。本発明の樹脂組成物はポリアセタール樹脂をモナーとするが、ここで使用されるポリアセタール樹脂は、これまで普通に用いられているポリアセタール樹脂であって、アルデヒド類、例えばホルムアルデ\*

40

反応式(II)



(R-, R'-は一価の有機ラジカルを表す)

【0019】イミノ基がこの反応性を有するには、イミノ基の電子濃度が充分に低く、電子求核反応を起こせることが条件となるが、そのためにはイミノ基に直接化学結合した有機ラジカルが電子吸引性のものであること

50

4

\*ヒド、ホルムアルデヒドの環状オリゴマーであるトリオキサン、テトラオキサン等を重合又は共重合させたもの、またはこれらのアルデヒド類と環状エーテルもしくは環状アセタール、例えばエチレンオキサイド、プロピオングオキサイド、1, 3-ジオキソラン等を共重合させて得られる重合体である。

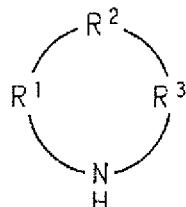
【0014】このポリアセタール樹脂は、主鎖が「-(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-」単位(nは自然数)及び/又は「-(CHR-O)<sub>n</sub>-」単位(Rはアルキル:nは自然数)からなり、末端基が保護されていないか、または「-OOCOCH<sub>3</sub>」、「-OCH<sub>3</sub>」、「-OCH<sub>2</sub>-OH」等の基で保護された線状ポリマーであり、数平均分子量が10,000~100,000、好ましくは18,000~70,000である。

【0015】ポリアセタール樹脂から遊離するホルムアルデヒドガスの濃度を低減させるには、ポリアセタール樹脂100重量部に対し、一般式(I)で示される活性イミノ基をもつ有機環状化合物を0.05~3.0重量部、好ましくは0.06~2.0重量%、特に好ましくは0.067~1.0重量%含有させるのがよい。ここで、一般式(I)中のR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は2価の有機ラジカルを表し、それぞれ共有結合によって形成される環状の有機化合物を示す。

【0016】

【化1】

一般式(I)



【0017】活性イミノ化合物は、そのイミノ基が反応性に富み、ポリアセタール樹脂が結晶固化する過程及び固化した後の状態で、次の反応式(II)に示すようにホルムアルデヒドと反応してメチロール基を形成する能力のある化合物が望ましい。

【0018】

【化2】

5

ル基、ビフェニル基、ナフタレン基等をもつ化合物が好ましい。

【0020】さらに、ポリアセタール樹脂に化合物を添加する場合には、その化合物が溶融混合によって遊出したり、また熱分解を起こしたりしないことが必須である。以上より、一般式(1)で表される化合物の例としてはヒダントイン類、イミダゾール化合物類等が挙げられるが、本発明においてはヒダントイン類の化合物が好ましい。ヒダントイン類化合物としては、例えばヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、5,5-ジフェニルヒダントイン、アラントイン等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されない。

【0021】また本発明に用いるアセタール樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で滑剤、遮光性物質、酸化防止剤、熱安定剤、さらには適宜の可塑剤や充填剤を必要に応じて加えることができる。

【0022】本発明のアセタール樹脂組成物に用いることができる代表的な滑剤名と製造メーカー名を以下に挙げる。

(1) シリコーン系滑剤

各種グレードのジメチルポリシロキサン及びその変性物(信越シリコーン、東レシリコーン)

(2) オレイン酸アミド滑剤

アーモスリップCP(ライオン・アクソ)、ニュートロン(日本精化)、ニュートロンE-18(日本精化)、アマイドO(日東化学)、アルフロE:10(日本油脂)、ダイヤミッドO-200(日本化成)、ダイヤミッドC-200(日本化成)等

【0023】(3) エルカ酸アミド系滑剤

アルフロ-F-10(日本油脂)等

(4) ステアリン酸アミド系滑剤

アルフロ-S-10(日本油脂)、ニュートロン2(日本精化)、ダイヤミッド200(日本化成)等

(5) ピス脂肪酸アミド系滑剤

ピスアマイド(日本化成)、ダイヤミッド200ピス(日本化成)、アーモワックスBBS(ライオン・アクソ)等

(6) 非イオン界面活性剤系滑剤

エレクトロストリッパー-TS-2、エレクトロストリッパー-TS-3(花王石鹼)等

【0024】(7) 炭化水素系滑剤

流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、塩素化炭化水素、フルオロカーボン

(8) 脂肪酸系滑剤

高級脂肪酸(C<sub>12</sub>以上が好ましい)、オキシ脂肪酸

(9) エステル系滑剤

脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル

6

【0025】(10) アルコール系滑剤

多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール

(11) 金属石けん

ラウリン酸、ステアリン酸、リシノール酸、ナフテン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸とLi、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Sn、Pb等の金属との化合物

【0026】また、遮光性を確保するために添加される遮光性物質としては以下のものが挙げられる。

(1) 無機化合物

A. 酸化物  
シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、酸化ベリリウム、軽石、軽石パルーン、アルミナ繊維等

B. 炭酸塩

炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイド、ドーソナイト等

【0027】C. ケイ酸塩

タルク、クレー、マイカ、アスペスト、ガラス繊維、ガラスパルーン、ガラスピース、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト等

D. 炭素

カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素中空球等

E. その他

鉄粉、銅粉、鉛粉、錫粉、ステンレス粉、バール顔料、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、黄銅繊維、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、アルミニウムベースト、タルク等

【0028】(2) 有機化合物

木粉(松、榧、のこぎり屑等)、穀繊維(アーモンド、ピーナツ、モミ殻等)、着色した各種の繊維例えば木綿、ジート、紙細片、セロハン片、ナイロン繊維、ポリプロピレン繊維、デンプン、芳香族ポリアミド繊維等

【0029】これらの遮光性物質の中で、ブリードアウト量を減少させることができるのでカーボンブラックが好ましい。特に好ましいカーボンブラックの原料による分類例を挙げると、ガスブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アントラセンブラック、アセチレンブラック、ケッテンカーボンブラック、ランプブラック、油煙、松煙、アニマルブラック、ベジタブルブラック等がある。

【0030】本発明では遮光性、コスト、物性向上の目的ではファーネスカーボンブラックが好ましく、高価であるが帶電防止効果を有する遮光性物質としてはアセチレンカーボンブラック、変性合成功カーボンブラックであるケッテンカーボンブラックが好ましい。必要によ

り、前者と後者とを必要特性にしたがってミックスすることも好ましい。

【0031】遮光性物質を配合する形態は種々あるが、マスター・バッチ法がコスト、作業場の汚染防止等の点で好ましい。特公昭40-26196号公報には有機溶媒に溶解した重合体の溶液中にカーボンブラックを分散させて重合体-カーボンブラックのマスター・バッチを作る方法が記載され、特公昭43-10362号公報にはカーボンブラックをポリエチレンに分散してマスター・バッチを作る方法が記載されている。

【0032】本発明の写真感光材料用成形品として、使用する上で写真感光材料に対してカブリの発生がなく、感光度の増減の発生が少なく、遮光能力が大きく、本発明の樹脂組成物中に添加した場合でもカーボンブラックの塊(ブツ)の発生やフィッシュアイ等によるピンホールが発生しにくい点で、カーボンブラックの中でもpH 6.0~9.0、平均粒子径10~120mμのものが好ましく、これらの中でも特に揮発成分が2.0%以下、吸油量が50ml/100g以上のファーネスカーボンブラックが好ましい。チャンネルカーボンブラックは高価な上に、写真感光材料にカブリを発生させるものが多く好ましくない。どうしても使用する必要がある場合でも、写真性に及ぼす影響を調査して選択すべきである。

【0033】好ましいカーボンブラックの市販品としては、例えば三菱化成製のカーボンブラック#20(B)、#30(B)、#33(B)、#40(B)、#44(B)、#45(B)、#50、#55、#100、#600、#2200(B)、#2400(B)、MA8、MA11、MA100等が挙げられる。

【0034】海外の製品としては、例えばキャボット社のBlack Pearls 2、46、70、71、74、80、81、607等、Regal 300、330、400、660、991、SRF-S等、Vulcan 3、6等、Sterling 10、SO、V、S、FT-FF、MT-FF等が挙げられる。さらに、アシュランドケミカル社のUnited R、BB、15、102、3001、3004、3006、3007、3008、3009、3011、3012、XC-3016、XC-3017、3020が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】遮光性物質の添加量は、0.05~2.5重量%、好ましくは0.1~1.5重量%、より好ましくは0.5~1.0重量%、最も好ましくは1.0~7.0重量%の範囲である。

【0036】また、樹脂の熱劣化防止及びフィッシュアイやブツ(塊状の不均一故障)の発生を防止するため、酸化防止剤を添加することが好ましい。本発明に最も好ましいヒンダードフェノール系酸化防止剤の代表例を以下に示す。

【0037】1,3,5-トリメチル2,4,6-トリ

ス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3'・5' -ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート、2,2',2'-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチルイソシアヌレート、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジ-メチルベンジル)イソシアヌレート、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジアリン酸エステル、

【0038】4,4':チオビス-(6-tert-ブチル-0-クレゾール)、2,2'チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシ-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-4-n-ブチルフェノール、

【0039】2,6-ビス(2'-ハイドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4,4'-メチレン-ビス-(6-tert-ブチル-0-クレゾール)、4,4'-ブチリデン-ビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-(β-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)2,4·8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等が挙げられる。これらの中でも融点が100°C以上、特に120°C以上のものが好ましい。このヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は、0.001~1.0重量%、好ましくは0.005~0.8重量%、より好ましくは0.01~0.6重量%、最も好ましくは0.02~0.4重量%の範囲である。

【0040】さらに本発明の樹脂組成物に添加する熱安定剤としては、ポリアミド化合物、特にナイロンターポリマー、米国特許第4776168号及び同第4814397号に記載されたようなヒドロキシ含有重合体、また欧州特許公報第0388809号に記載されたような非溶融性の窒素含有またはヒドロキシ含有体があるが、さらに具体的にはポリアミド6、ポリアミド6/12共重合体、ポリアミド6/66/610の3元共重合体、ポリアミド6/66/612の3元共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体、アクリルアミド(共)重合体、アクリルアミド/N,N-メチレンビスアクリル

アミド共重合体等がある。一般にポリアセタール樹脂組成物に添加させる熱安定剤の合計量はアセタール樹脂100重量部に対して0.05~5.0重量部、好ましくは0.05~1.50重量部である。

【0041】かかるポリアセタール樹脂組成物より構成される成形品は、圧縮成形、射出成形、押出し成形、プロ一成形、回転成形、溶融紡糸、熱成形を含む任意の方法を用いて成形できる。特に本発明にかかる成形品を得るためにには射出成形が好ましい。

## 【0042】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について比較例とともに説明するが、本発明はここに挙げた実施例のみ限定されるものではない。

【0043】以下の実施例に用いたポリアセタール樹脂は、デュポン社製ポリアセタール・ホモポリマーの高流动標準グレードであるデルリン900PNC10（商品名：メルトイインデックス11.5g/分）及びデルリン1700PNC10（商品名：メルトイインデックス18.0g/分）であり、樹脂加熱時の酸化防止及びホルムアルデヒドガス低減の目的で使用する添加剤として次のものを用意した。

【0044】添加剤1：ヒダントイン（三井東圧化学株式会社製）

添加剤2：5,5-ジメチルヒダントイン（三井東圧化学株式会社製）\*

\*添加剤3：アジピン酸ジヒドラジド（日本ヒドラジン工業株式会社製）

添加剤4：ステアリン酸モノグリセリド（理研ビタミン株式会社製）

## 【0045】①実施例A

デルリン900PNC10(5000g)単体、さらにデルリン900PNC10(5000g)単体に上記添加剤1~4の1つを25g加えて35mm2軸スクリュー押出し成形機にて溶融混練して裁断し、ペレット状の5種類の樹脂材料を得た。このときの樹脂温度は195~198°C、フィード速度は約30kg/hrであった。得られたそれぞれの樹脂ペレットを用いて75トン住友ネスター射出成形機にて円筒形をした5種類のテストピースA-1~A5を成形した。成形における樹脂温度及び金型温度は、それぞれ250°C、75°Cであった。

【0046】こうして作成したテストピースA-1~A-5を、それぞれ5個（総重量約75g）ずつ容量1リットルのポリエチレン製の容器に入れ、密封した。そして、24時間室内に放置した後、容器内のホルムアルデヒド濃度をホルマルデメーターMarkII（ライオン社製、英国）を用いてppmレベルまで測定した。この測定結果を表1に示す。

## 【0047】

【表1】

テストピース	添加剤	添加量 (重量%)	ホルムアルデヒド濃度	ヒドラジドの評価	カブリの評価
A-1	添加剤1	0.06	15.8	○	○
A-2	添加剤2	0.06	10.0	○	○
A-3	添加剤3	0.06	13.4	▲	▲
A-4	添加剤4	0.06	23.7	○	✗~▲
A-5	なし	—	69.8	○	✗

【0048】表1から明らかなように、いずれの添加剤も成形品中のホルムアルデヒド濃度を低減させる効果が認められるが、その中で特に効果が著しいのは添加剤2であった。脂肪酸エステル系添加剤4はその効果が認められるものの、不充分であることが分る。また、添加剤3を用いたものでもホルムアルデヒド濃度を15ppm以下に抑えることができるが、これに伴って徐々にヒドラジンが遊離して写真感光材料に還元作用を及ぼし、写真性に悪影響を及ぼすとともに、人体に対しても有害になってくる。こうした点を考慮し、表1のヒドラジド評価欄には、各テストピースに含有されるヒドラジドの影響の度合を示した。また、ホルムアルデヒド濃度に基づいて、写真感光材料のカブリの度合をカブリ評価欄に示す。これらの評価欄に付したマークは、○が実用上問題なし、●が実用限界、▲が改良必要、✗が実用不可を表す。

## 【0049】②実施例B

デルリン900PNC10(9,800g)に上記添加剤2を200g加えて35mm2軸スクリュー押出し成形機（東芝TEM35）にて溶融混練し、これを裁断してペレット状の添加剤2のコンセントレート（マスターパッチ）を作成した。この時の樹脂温度は約200°C、フィード速度は25kg/hrであった。得られた添加剤2のコンセントレートを添加剤Aとする。

【0050】添加剤Aを高流动デルリンD1700PNC10のペレットに比率を変えて混合し、実施例Aと同様にして円筒状のテストピースB-1~B-7を成形した。なお、テストピースB-1は添加剤Aを含まないサンプルである。これらのテストピースB-1~B-7について、実施例Aと同一の条件でホルムアルデヒド濃度を測定した。その測定結果を表2に示す。

【表2】

テスト ビース	D <sub>1700P</sub> (重量%)	添加剤A (重量%)	添加剤2の換 算濃度(%)	ホルムアル デヒド濃度	カブリ の評価
B-1	100.0	0.00	0.00	69.8	X
B-2	98.0	2.00	0.04	25.6	X~▲
B-3	97.5	2.50	0.05	18.6	●
B-4	97.0	3.00	0.06	10.0	○
B-5	96.7	3.33	0.067	4.2	○
B-6	95.0	5.00	0.10	4.6	○
B-7	90.0	10.00	0.20	4.3	○

【0052】表2から明かなように、写真感光材料に対してカブリを発生させない程度に成形品中のホルムアルデヒド濃度を低減させるには、添加剤2を0.05重量%以上添加すればよいことが分かった。ただし、添加剤2に含まれるヒドラジドの濃度があまり高くなると写真感光材料に対して還元剤として作用する他、人体にも悪影響がでてくるため、添加剤2の添加量は0.05~3.0重量%、好ましくは0.06~2.0重量%、特に好ましくは0.067~1.0重量%の範囲にするのがよい。なお、添加剤2の濃度が0.5重量%を越えると、成形品の弾性率がかなり低下してくるため、この樹脂で成形した成形品をバネ材として用いる場合には問題がある。

## 【0053】③実施例C

次に、実施例BのテストビースB-1~B-6と同一組成の樹脂を用い、図1に示す板バネ4を射出成形した。\*

添加剤2の添 加量(重量%)	0.00	0.04	0.05	0.06	0.067	0.10	0.20
ホルムアルデヒ ド濃度(%)	69.8	25.6	18.6	10.0	5.00	4.60	4.20
カブリ濃度 D <sub>min</sub>	1.5	1.2	1.0	0.99	0.97	0.93	0.85

【0056】図2のグラフによれば、ホルムアルデヒドを捕捉する作用をもつ添加剤2の添加量が0.067重量%以上あれば、ホルムアルデヒドによる化学的なカブリ濃度がブランクテスト・カブリ濃度規格D<sub>min</sub>=0.8±0.2に収束することが分る。そして、この範囲ではホルムアルデヒドの濃度を5ppm以下に抑え、カブリ濃度を1.0以下にすることができるから、写真感光材料の周辺で用いても何ら問題は生じない。

【0057】上記のように、添加物2の添加量を増やすことによってホルムアルデヒド濃度の低減に効果があることが確認されるが、増やし過ぎた場合には成形品の弾性が損なわれる。図3に添加剤2の添加量と成形品の曲げ弾性率との相関を表すグラフを示す。このグラフから分るように、添加剤2を0.5重量%以上加えると曲げ弾性率が著しく低下し、図1に示す板バネ4を本発明のポリアセタール樹脂で成形する場合には、添加剤2を

\*こうして得られた各々の板バネから重量7.5gになるようサンプルを採取して写真感光材料とともに防湿袋(透湿度:0.5g/m<sup>2</sup>・24hr)に密封収納し、50°C、乾燥空気中で3日間放置した。なお、写真感光材料としてはFUJI COLOR NC-160を用いた。

【0054】その後、写真感光材料を取り出して現像し、カブリが最も出やすい青色でのカブリ濃度D<sub>min</sub>を測定した。カブリ濃度D<sub>min</sub>は、写真感光材料単体で上記と同一条件で3日間放置した標準写真感光材料との濃度差を表しており、その測定値を表3に、また実施例Bで測定したホルムアルデヒド濃度との相関を表すグラフを図2に示す。

## 【0055】

【表3】

0.5重量%以下の範囲で添加するのが好ましい。

【0058】以上のとおり、添加剤2を0.05~3.0重量%、好ましくは0.06~2.0重量%の範囲で添加したポリアセタール樹脂によれば、ホルムアルデヒドの残留濃度を大幅に低減させることができ、写真感光材料とともに使用したとしても、問題となる程度までには写真感光材料にカブリを発生させることがない。そして添加剤2の添加量を0.067~1.0重量%の範囲で添加した場合には、その成形品の曲げ弾性もほとんど低下することができなく、バネ部材として用いても何ら不都合が生じることはない。

【0059】このような特質を備えた本発明のポリアセタール樹脂は、上記フィルムパックのように写真感光材料を収納するマガジン等だけでなく、写真感光材料の製造ラインあるいはカメラ等、フィルムや印画紙の周辺で使用される板材、搬送ローラ、ギヤなど、種々の成形品

に適用することができる。

【0060】さらに、本発明に含まれる好適な実施態様としては、以下のものがある。

(1) ポリアセタール樹脂及び活性イミノ基を有する有機環状化合物を少なくとも含むポリアセタール樹脂組成物からなる請求項1記載の写真感光材料用成形品に用いる樹脂組成物。

(2) ポリアセタール樹脂及びヒダントイン化合物を少なくとも含むポリアセタール樹脂組成物からなる請求項1記載の写真感光材料用成形品に用いる樹脂組成物。

(3) 滑剤を0.01～1.0重量%含む請求項1～3、あるいは上記実施態様(1)又は(2)のいずれか記載の写真感光材料用成形品に用いる樹脂組成物。

#### 【0061】

【発明の効果】以上に説明したとおり、本発明のポリアセタール樹脂では、発生するホルムアルデヒド濃度が密封容器内で20ppm以下で写真性が損なわれないようにしてあるから、その成形品を写真感光材料の周辺で用いても化学的なカブリの発生を引き起こすことがない。ポリアセタール樹脂から発生するホルムアルデヒドの濃度を効果的に低減させるためには、ポリアセタール樹脂に添加する酸化防止剤にヒンダードフェノール系化合物を用いることができ、その添加量を0.001～1.0

重量%の範囲にすることによって、写真感光材料のカブリを防ぐことができるようになる。また、0.05～2.5重量%の範囲で適宜の遮光性物質を添加することもでき、光学的なカブリ発生を確実に防ぐことができる。

【0062】さらに、以上のように調製された樹脂の成形品は、写真感光材料に化学的あるいは光学的なカブリを発生させることができないから、マガジン、板材、ローラ等、種々の形態で用いることができる他、充分な弾性をもったものも容易に成形することができ、パネ材として用いることも可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を用いたインスタントフィルムパックの分解斜視図である。

【図2】ホルムアルデヒド濃度とカブリ濃度との相関を表すグラフである。

【図3】5,5-ジメチルヒダントインの添加量と曲げ弾性率との相関を表すグラフである。

#### 【符号の説明】

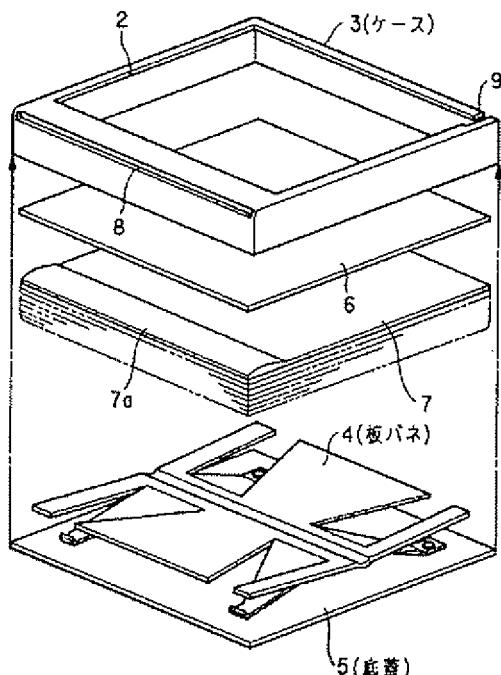
3 ケース

4 板パネ

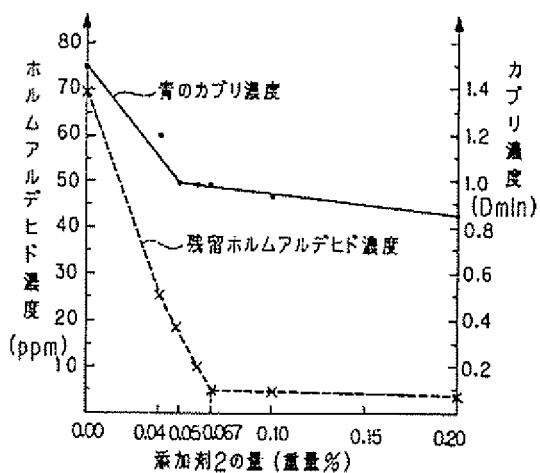
5 底蓋

7 インスタントフィルムユニット

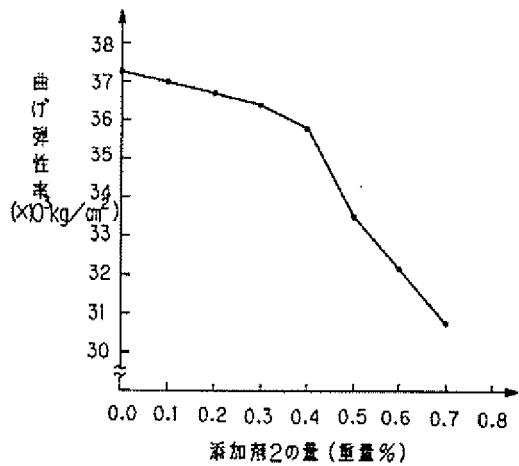
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(72)発明者 篠原 健一

神奈川県横浜市港北区新吉田町4997 デュ  
ポン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 ロバート・ジェイ・カッサル

アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミント  
ン マーケットストリート1007 イー・ア  
イ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・  
カンパニー内